

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-134169

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-331191

(71)Applicant : DENSO CORP  
ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.10.2000

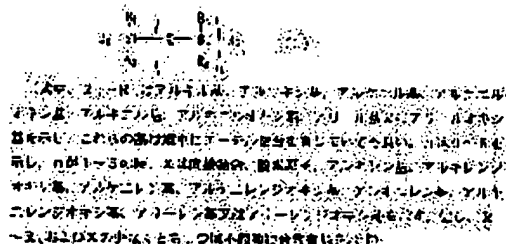
(72)Inventor : YAMADA MANABU  
KUBOTA NAOHIRO  
TAKEUCHI YASUNORI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte and a nonaqueous electrolyte secondary battery, using the electrolyte having superior cycle characteristics and low-temperature characteristics, in which the rate of change of the electric capacity and internal resistance are small during charging and discharging repetition, and the increase in the internal resistance at a lower temperature is small, thereby maintaining high electric capacity.

**SOLUTION:** This electrolyte, including an electrolyte salt dissolved in an organic solvent, contains a silicon compound having unsaturated bond represented in Formula (1) (wherein R1 to R6 represent alkyl group, alkoxy group, alkenyl group, alkenyloxy group, alkynyl group, alkynyloxy group, aryl group or aryloxy group; these groups may have ether bond in a chain i and n is 0 to 5, when n is 1 to 5; X represents direct bond, oxygen atom, alkylene group, alkylenedioxy group, alkenylene group, alkenylenedioxy group, alkynylene group, alkynylendioxy group, arylene group, or arylenedioxy group, where at least one of R1 to R6 and X represent unsaturated bond containing group.).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

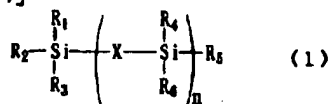
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] Nonaqueous electrolyte characterized by containing the silicon compound which has the unsaturated bond expressed with the following general formula (1) in the electrolytic solution which dissolved the electrolyte salt in the organic solvent.

## [Formula 1]



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0～5を示し、 $n$ が1～5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

[Claim 2] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 which contains the silicon compound whose  $n$  is 1 in the above-mentioned general formula (1).

[Claim 3] It sets to the above-mentioned general formula (1), and is  $R_1 \sim R_6$ . Nonaqueous electrolyte containing the silicon compound whose at least one is a vinyl group according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 3 which contains the silicon compound whose  $X$  is an oxygen atom in the above-mentioned general formula (1).

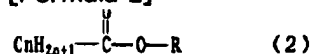
[Claim 5] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 3 which contains the silicon compound whose  $X$  is an ethynylene group in the above-mentioned general formula (1).

[Claim 6] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 5 in which the above-mentioned organic solvent contains more than a kind chosen from the group of the non-aqueous solvent which consists of carbonate, lactone, ether, sulfolanes, and dioxolanes.

[Claim 7] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 6 in which the above-mentioned electrolytic solution contains an annular carbonate compound and at least one or more sorts of chain-like carbonate compounds, respectively.

[Claim 8] Nonaqueous electrolyte according to claim 7 which blends further the carboxylate compound expressed with the following general formula (2).

## [Formula 2]



(式中、 $R$ は炭素数1～4のアルキル基を示し、 $n$ は0、1又は2を示す)

[Claim 9] The above-mentioned electrolyte salt is a lithium ion,  $PF_6$ ,  $BF_4$ , and  $ClO_4$ . And  $AsF_6$  The mineral salt and lithium ion which consist of anions chosen from inside, and  $SO_3 CF_3$ ,  $N(CF_3 SO_2)_2$  and  $C(CF_3 SO_2)_3$  And nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 8 which consists of

combination with at least one sort or two sorts or more of salts chosen from the group of the organic salt constituted out of these derivatives.

[Claim 10] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 9 which does 0.05-5 volume % content of the silicon compound which has the unsaturated bond expressed with the above-mentioned general formula (1).

[Claim 11] The nonaqueous electrolyte recharg able battery which contains nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 10 as the electrolytic solution.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte which was excellent in the cycle property and the low-temperature property that high electric capacity can be maintained small [ the rate of change of electric capacity or internal resistance ] at the time of the repeat of charge and discharge since the increase in internal resistance at the time of low temperature is small using a silicon compound for the electrolytic solution in detail, and this electrolytic solution about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution containing the silicon compound which has a unsaturated bond.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has a high voltage and high-energy density came to be widely used as a power supply with the spread of pocket electronic equipment, such as a portable personal computer in recent years and a handicap video camera. Moreover, utilization of a hybrid car which used a cell automobile and power for a part of power from the environmental problem is performed.

[0003] However, a nonaqueous electrolyte rechargeable battery shows the fall of electric capacity, and elevation of internal resistance by repeating the time of low temperature, or charge and discharge, and is insufficient of the reliability as a stable source of an electric power supply.

[0004] Various additives are proposed for improvement in the stability of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, or an electrical property. For example, using silicic-acid tetramethyl for the organic solvent in an organic-solvent system electrolyte is proposed by JP,10-326611,A. However, this additive had the fault to which capacity falls, although the cycle property improved. Moreover, the electrolytic solution which has fire retardancy by using silane compounds, such as octyl triethoxysilane, as a fire-resistant organic solvent is proposed by JP,10-55822,A. However, this additive was not enough satisfactory about an electrical property, although fire retardancy improved. Furthermore, the electrolytic solution which added the organic silicon compound which has Si-N combination is proposed by JP,11-16602,A. However, although this additive could prevent generating of halogen acid based on mixing of water and degradation of a cell could be prevented to some extent, about the electrical property by repeating a cycle, it was not fully what goes satisfactorily.

[0005] Therefore, the purpose of this invention is to offer the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using nonaqueous electrolyte excellent in the cycle property and the low-temperature property of maintaining high electric capacity small [ the rate of change of electric capacity or internal resistance ] at the time of the repeat of charge and discharge since the increase in internal resistance at the time of low temperature is small, and this electrolytic solution.

[0006]

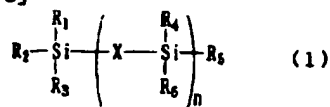
[Means for Solving the Problem] As a result of repeating various examination in view of this present condition, this invention person etc. is adding the silicon compound which has a unsaturated bond containing at least one unsaturated bond to the electrolytic solution, and acquired knowledge that nonaqueous electrolyte excellent in the cycle property and the low-

temperature property is obtained.

[0007] this invention was made based on the above-mentioned knowledge, and offers the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution which are characterized by containing the silicon compound which has the unsaturated bond expressed with the following general formula (1) in the electrolytic solution which dissolved the electrolyte salt in the organic solvent.

[0008]

[Formula 3]



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0～5を示し、 $n$ が1～5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

[0009]

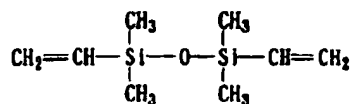
[Embodiments of the Invention] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the nonaqueous electrolyte and this electrolytic solution of this invention for below is explained in full detail.

[0010] It sets to the above-mentioned general formula (1), and is  $R_1 \sim R_6$ . As the alkyl group and alkoxy group which are expressed, the alkoxy group guided from the alkyl groups or these bases of the carbon atomic numbers 1-12, such as a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, the second butyl, tertiary butyl, a pentyl, a hexyl, a heptyl, an octyl, an iso octyl, 2-ethylhexyl, a nonyl, a desyl, a undecyl, and a dodecyl, be mentioned As an ARUKENIRU machine and an alkenyloxy machine, the alkenyloxy machine guided from the ARUKENIRU machines or these bases of the carbon atomic numbers 2-8, such as a vinyl, an allyl compound, 1-propenyl, isopropenyl, 2-butenyl, 1, 3-pig dienyl, 2-pentenyl, and 2-OKUTENIRU, is mentioned. As an alkynyl group and an alkynyloxy machine, the alkynyloxy machine guided from the alkynyl groups or these bases of the carbon atomic numbers 2-8, such as ethynyl, 2-propynyl, 1, and 1-dimethyl-2-propynyl, is mentioned. As an aryl group and an aryloxy group, the aryloxy group guided from the aryl groups or these bases of the carbon atomic numbers 6-12, such as a phenyl, tolyl, KISHIRIRU, and the third butylphenyl, is mentioned.

[0011] Moreover, in the above-mentioned general formula (1), the alkylene dioxy machine guided from the alkylene machines or these bases of the carbon atomic numbers 1-8, such as methylene, ethylene, trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene, tetramethylen, pentamethylene, and a hexamethylene, is mentioned as the alkylene machine expressed with  $X$ , and an alkylene dioxy machine. As an alkenylene group and an ARUKENI range oxy-basis, the ARUKENI range oxy-basis guided from the alkenylene groups or these bases of the carbon atomic numbers 2-8, such as a vinylene, pro PENIREN, isopropanal PENIREN, butenylene, and pentenylene, is mentioned. As alkynylene group and an alkynylene dioxy machine, the alkynylene group or the alkynylene dioxy machines of the carbon atomic numbers 2-8, such as ethynylene, pro PINIREN, BUCHINIREN, cutting-pliers NIREN, 1, 1 and 4, and 4-tetramethyl butenylene, are mentioned. As an arylene machine and an arylene dioxy machine, the arylene dioxy machine guided from the arylene machines or these bases of the carbon atomic numbers 6-12, such as a phenylene, a methyl phenylene, a dimethyl phenylene, and a tertiary butyl phenylene, is mentioned.

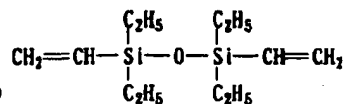
[0012] More specifically as a silicon compound which has the unsaturated bond expressed with the above-mentioned general formula (1), the following compound No.1 - No.26 grades are mentioned. However, the above-mentioned silicon compound used by this invention is not restricted at all by the following instantiation.

[0013]



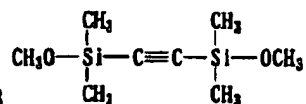
[Formula 4] Compound No.1

[0014]



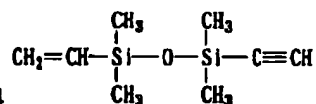
[Formula 5] Compound No.2

[0015]



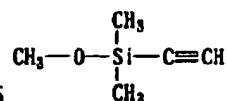
[Formula 6] Compound No.3

[0016]



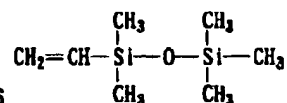
[Formula 7] Compound No.4

[0017]



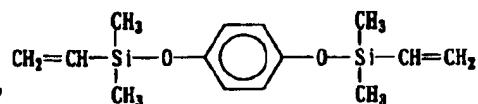
[Formula 8] Compound No.5

[0018]



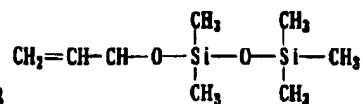
[Formula 9] Compound No.6

[0019]



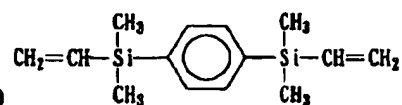
[Formula 10] Compound No.7

[0020]



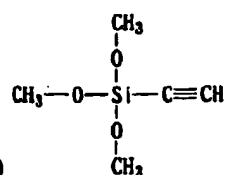
[Formula 11] Compound No.8

[0021]



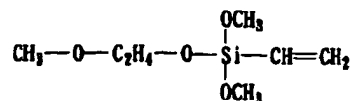
[Formula 12] Compound No.9

[0022]



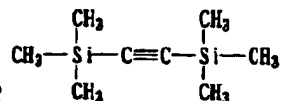
[Formula 13] Compound No.10

[0023]



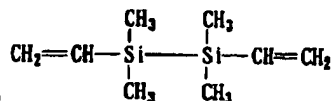
[Formula 14] Compound No.11

[0024]



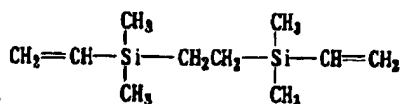
[Formula 15] Compound No.12

[0025]



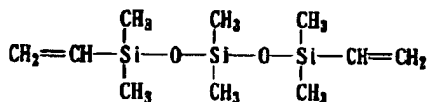
[Formula 16] Compound No.13

[0026]



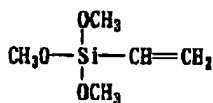
[Formula 17] Compound No.14

[0027]



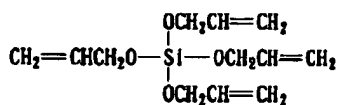
[Formula 18] Compound No.15

[0028]



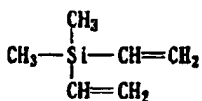
[Formula 19] Compound No.16

[0029]



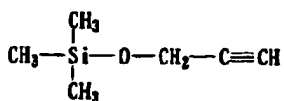
[Formula 20] Compound No.17

[0030]



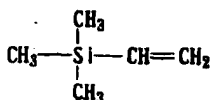
[Formula 21] Compound No.18

[0031]



[Formula 22] Compound No.19

[0032]

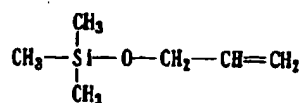


[Formula 23] Compound No.20

[0033]

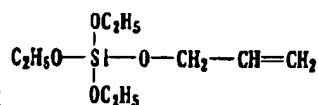


[Formula 24] Compound No.21



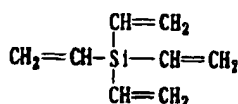
[0034]

[Formula 25] Compound No.22



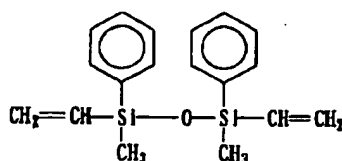
[0035]

[Formula 26] Compound No.23



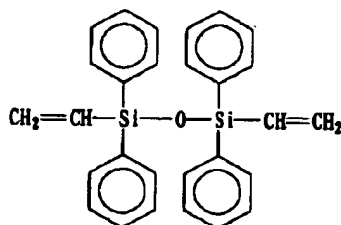
[0036]

[Formula 27] Compound No.24



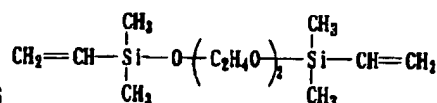
[0037]

[Formula 28] Compound No.25



[0038]

[Formula 29] Compound No.26



[0039] The silicon compound which has the above-mentioned unsaturated bond is a known compound, and although especially the synthetic method is not limited, the above-mentioned compound No.1 is obtained by the dehydrogenation coupling reaction of a hydrogen content silicon compound and a hydroxyl-group content silicon compound, for example.

[0040] The above-mentioned silicon compound is a compound which is easy to carry out self-polymerization, a stable coat is formed by carrying out polymerization reaction in an electrode interface in early stages of a cycle, and it is thought that the increase in the interfacial resistance accompanying a cycle can be suppressed. moreover, in order to discover this effect, it is desirable to make the above-mentioned silicon compound contain with the addition of a 0.05 - 5 volume % less or equal, and 0.1 - 3 volume % is more desirable Even if the effect is hardly accepted and it makes it contain exceeding 5 volume %, since an effect is not only futility, but [ since it stops being discovered more than it, ] may have a bad influence on the property of the electrolytic solution on the contrary, it is not desirable at under 0.05 volume %.

[0041] The above-mentioned silicon compound concerning this invention is combined with one sort or two sorts or mor of non-aqueous solvents usually used as nonaqueous electrolyte, and is used as nonaqueous electrolyte. It not only excels in a cycle property, but especially as such a non-aqueous solvent, the combination of a chain-like carbonate compound and an annular carbonate compound is desirable, and it can offer the nonaqueous electrolyte which maintained balanc , such

as viscosity of the electrolytic solution, electric capacity of the cell obtained, and an output, by using this combination.

[0042] The examples of the non-aqueous solvent used for the nonaqueous electrolyte of this invention are enumerated below. However, the non-aqueous solvent used for this invention is not limited by the following instantiation.

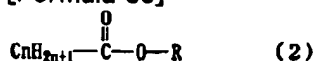
[0043] An annular carbonate compound, a cyclic-ester compound, a sulfone or a sulfoxide compound, and an AMAIDO compound Since specific inductive capacity is high, the role which gathers the dielectric constant of the electrolytic solution has been played. specifically As an annular carbonate compound, ethylene carbonate (EC), Propylene carbonate (PC), vinylene carbonate, butylene carbonate, etc. are mentioned. as a cyclic-ester compound Gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, etc. are mentioned. as a sulfone or a sulfoxide compound A sulfolane, SURUHOREN, a tetramethyl sulfolane, diphenylsulfone, a dimethyl sulfone, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned, and N-methyl pyrrolidone, a dimethyl formamide, a dimethylacetamide, etc. are mentioned as an AMAIDO compound.

[0044] A chain-like carbonate compound, the shape of a chain, a cyclic ether compound, a chain-like ester compound, etc. can make viscosity of the electrolytic solution low. Therefore, that volatility of electrolyte ion can be made high etc. can make cell properties, such as power density, the outstanding thing. Moreover, since it is hypoviscosity, the performance of the electrolytic solution in low temperature can be made high. Specifically, as a chain-like carbonate compound, dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl-n-butyl carbonate, methyl-t-butyl carbonate, di-i-propyl carbonate, t-butyl-i-propyl carbonate, etc. are mentioned, and dimethoxyethane (DME), ethoxy methoxyethane, diethoxy ethane, a t trahydrofuran, a dioxolane, a dioxane, etc. are mentioned as the shape of a chain, and a cyclic ether compound.

[0045] Furthermore, as the above-mentioned chain-like ester compound, the carboxylate compound expressed with the following general formula (2) is mentioned, as an alkyl group of the carbon numbers 1-4 in the following general formula (2), a methyl, ethyl, a propyl, an isopropyl, butyl, the second butyl, and tertiary butyl are mentioned, and methyl formate, an ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, the second butyl of an acetic acid, butyl acetate, a methyl propionate, an ethyl propionate, etc. are specifically mentioned. These carboxylate compounds can raise a cell property also in low temperature, when the congealing point is low and adds further to the carbonate compound of the shape of annular or a chain. As for the addition of a carboxylate compound, it is desirable 1-50 volume % To use into non-aqueous-solvent 100 volume. In addition, an acetonitrile, a propionitrile, nitromethanes, and these derivatives can also be used.

[0046]

[Formula 30]

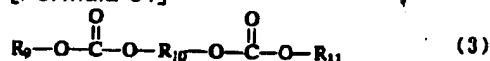


(式中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、nは0、1又は2を示す)

[0047] Moreover, since the alkylene screw carbonate compound classified into the chain-like carbonate compound expressed with the following general formula (3) can make volatility of the electrolytic solution low and is excellent in the preservation property in an elevated temperature, it can make the cell property in an elevated temperature high.

[0048]

[Formula 31]



(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>は各々独立に炭素原子数1～4のアルキル基を、R<sub>10</sub>炭素原子数1～5の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す)

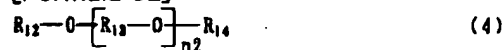
[0049] It sets to the above-mentioned general formula (3), and is R<sub>9</sub>. And as an alkyl group expressed with R<sub>11</sub>, a methyl, ethyl, a propyl, butyl, etc. are mentioned and thylene, a propylene,

dimethyl propylene, etc. are mentioned as an alkylene machine expressed with R10. Specifically as the above-mentioned alkylene screw carbonate compound, 1, 2-screw (m thoxycarbonyloxy) ethane, 1, 2-screw (ethoxycarbonyloxy) ethane, 1, and 2-scr w (ethoxycarbonyloxy) propane etc. is mentioned.

[0050] Since the end group is replaced by the fluorine atom, in an electrode interface, th glycol diether compound expressed with the following general formula (4) classified into a chain-like ether compound can demonstrate an operation like a surfactant, can raise the compatibility to the electrode of nonaqueous electrolyte, and it can raise reduction of early cell internal resistanc , and the volatility of a lithium ion.

[0051]

[Formula 32]



(式中、 $R_{12}$ 、 $R_{14}$ は炭素原子数1～8のアルキル基又はハロゲン原子で置換されたアルキル基を、 $R_{13}$ は炭素原子数1～4の分岐又は直鎖のアルキレン基またはハロゲン原子で置換されたアルキレン基を、 $n2$ は $1 \leq n2 \leq 4$ の数を表し、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ のいずれか1つはハロゲン原子で置換されている基を表す)

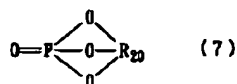
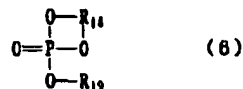
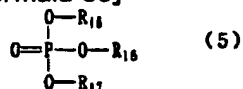
[0052] In the above-mentioned general formula (4), ethylene, a propylene, a difluoro propylene, a butylene, etc. are mentioned as an alkyl group expressed with R12 and R14 as a methyl, trifluoromethyl, ethyl, truffe RUORO ethyl, a propyl, a pentafluoro propyl, an isopropyl, butyl, a pentyl, a hexyl, and an alkylene machine that it passes, and PUCHIRU, an octyl, etc. are mentioned and is expressed with R13. Specifically as the above-mentioned glycol diether compound, the ethylene glycol screw (truffe RUORO ethyl) ether, i-propylene-glycol (truffe RUORO ethyl) ether, the ethylene glycol screw (trifluoromethyl) ether, the diethylene-glycol screw (truffe RUORO ethyl) ether, etc. are mentioned.

[0053] Moreover, to the nonaqueous electrolyte of this invention, in order to give fire retardancy, the flame retarder of a halogen system, the Lynn system, and others can be suitably added as a flame retarder.

[0054] It is desirable to add one or more sorts of a phosphoric ester compound expressed with the following general formula (5), (6), or (7) as the above-mentioned Lynn system flame retarder.

[0055]

[Formula 33]



(式中、 $R_{18}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{19}$ は炭素原子数1～8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、エーテル結合を有するアルキル基又はハロゲンで置換されたアルキル基を、 $R_{16}$ は炭素原子数1～4のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル結合を有するアルキレン基又はハロゲンで置換されたアルキレン基を、 $R_{20}$ は炭素原子数3～18の3価のアルコール残基を表す)

[0056] As an alkyl group xpressed with R15, R16, R17, and R19 in the above-mentioned general

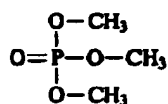
formula (5) and (6), a methyl, ethyl, a propyl, butyl, a pentyl, a hexyl, etc. are mentioned, and 2-fluoro ethyl, 2 and 2, 2-truffe RUORO ethyl, etc. are mentioned as a fluorine substitution alkyl group, for example.

[0057] As an alkylene machine expressed with R18 in the above-mentioned general formula (6) Ethylene, propylene, trimethylene, 2, and 2-dimethyl trimethylene etc. is mentioned. for example, as an alkenylene group A vinylene, butenylene, etc. are mentioned. as alkynylene group Ethynylene, pro PINIREN, 2-BUCHINIREN, 1, 1 and 4, and 4-tetramethyl-2-BUCHINIREN, 1, the 4-dimethyl -1, 4-diethyl-2-BUCHINIREN, 1, the 4-dimethyl -1, 4-diisobutyl-2-BUCHINIREN, etc. are mentioned.

[0058] As trivalent alcohol which gives the alcoholic trivalent residue of the carbon atomic numbers 3-18 expressed with R20 in the above-mentioned general formula (7), a glycerol, trimethylolthane, a trimethylol propane, 1 and 2, 4-trihydroxy butane, etc. are mentioned, for example.

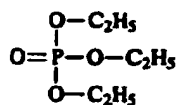
[0059] The above-mentioned general formula (5) More specifically as a phosphoric ester compound expressed with - (7), following compound No.27-35 are mentioned. However, the phosphoric ester compound used for this invention is not restricted at all by the following compounds.

[0060]



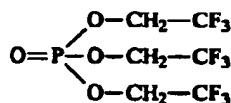
[Formula 34] Compound No.27

[0061]



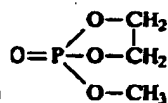
[Formula 35] Compound No.28

[0062]



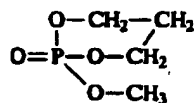
[Formula 36] Compound No.29

[0063]



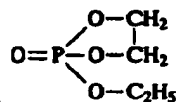
[Formula 37] Compound No.30

[0064]



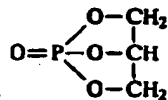
[Formula 38] Compound No.31

[0065]



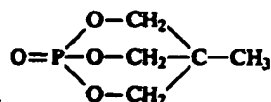
[Formula 39] Compound No.32

[0066]



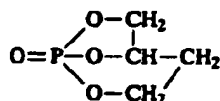
[Formula 40] Compound No.33

[0067]



[Formula 41] Compound No.34

[0068]



[Formula 42] Compound No.35

[0069] The above-mentioned general formula (5) The amount of the phosphoric ester compound used expressed with - (7) has desirable 5 - 100 mass % to the organic solvent which constitutes the electrolytic solution, and especially its 10 - 50 mass % is desirable. Flameproofing effect sufficient by under 5 mass % is not acquired.

[0070] Moreover, although especially the synthetic method of a phosphoric ester compound expressed with above-mentioned general formula (5) - (7) is not limited, it is easily compoundable with the reaction of phosphorus oxychloride and corresponding alcohol, for example.

[0071] moreover, as an electrolyte salt used by this invention A well-known electrolyte salt is used conventionally. For example,  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ , and  $\text{LiSiF}_5$  and  $\text{LiAlF}_4$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiAlF}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , and  $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{NaI}$  etc. is mentioned. especially  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  etc. — since the combination of a kind or two sorts or more of salts chosen from the group which consists of organic salts, such as mineral salt and  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$ , and  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$ , is excellent in an electrical property, it is desirable

[0072] As for especially the above-mentioned electrolyte salt, it is desirable to dissolve in the above-mentioned non-aqueous solvent (organic solvent) so that 0.1-3.0 mols /of concentration in the electrolytic solution may become in l. and 0.5-2.0 mols /l. If the concentration of the electrolytic solution is smaller than l. in 0.1 mols /, sufficient current density cannot be obtained, and when larger in 3.0 mols /than l., there is a possibility of spoiling the stability of the electrolytic solution.

[0073] The nonaqueous electrolyte of this invention can be suitably used as nonaqueous electrolyte which constitutes primary or a rechargeable battery, especially the nonaqueous electrolyte rechargeable battery mentioned later.

[0074] As an electrode material of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, there are a positive electrode and a negative electrode, as a positive electrode, that which slurred a positive active material, a binder, and electric conduction material is applied to a charge collector, and what was dried and was made into the shape of a sheet is used. as a positive active material —  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ , and  $\text{Li}(1-x) - \text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}(1-x) \text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(1-x) \text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}(1-x) \text{NiO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_3$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$  etc. — it is mentioned In addition, X in instantiation of this positive active material shows the number of 0-1. the multiple oxide of the lithium among the positive active materials, and transition metals — desirable —  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , and  $\text{LiV}_2\text{O}_3$  etc. — it is desirable As a binder of a negative electrode and a positive active material, although a polyvinylidene fluoride, a polytetrafluoroethylene, EPDM, SBR and NBR, a fluororubber, etc. are mentioned, it is not limited to these, for example.

[0075] What usually applied to the charge collector that which slurred the negative-electrode active material and the binder with the solvent as a negative electrode, was dried and was made into the shape of a sheet is used. As a negative-electrode active material, inorganic compounds, such as a lithium, a lithium alloy, and a tin compound, carbonaceous material, conductive polymer, etc. are mentioned. Especially, occlusion and the carbonaceous material which can be emitted are desirable in the high lithium ion of safety. Although especially this carbonaceous material is not limited, the carbon material and furnace black which carbonized a part of the resins, such as carbide of a graphite and petroleum system corks, coal system corks, and a petroleum system pitch, carbide of a coal system pitch, phenol resin, and a crystalline cellulose, acetylene black, a pitch based carbon fiber, a PAN system carbon fiber, etc. are mentioned.

[0076] As electric conduction material of a positive electrode, although the particle of amorphous carbon, such as carbon black, such as a particle of a graphite and acetylene black, and a needle coke, etc. is used, it is not limited to these. The organic solvent which usually dissolves a binder is used as a solvent which slurs. For example, although N-methyl pyrrolidone, a dimethylformamide, a dimethylacetamide, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, methyl acetate, a methyl acrylate, diethyl triamine, N-N-dimethylamino propylamine, ethylene oxide, a tetrahydrofuran, etc. can be mentioned, it is not limited to this. Moreover, a dispersant, a thickener, etc. may be added to water and an active material may be slurred by latexes, such as SBR.

[0077] Copper, nickel, stainless steel, nickel-plating steel, etc. are used, and aluminum, stainless steel, nickel-plating steel, etc. are usually used for a positive-electrode charge collector by the charge collector of a negative electrode.

[0078] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, although separator is used between a positive electrode and a negative electrode, the fine porosity film of a macromolecule usually used can be especially used without limitation. For example, polyethylene, polypropylene, a polyvinylidene fluoride, a polyvinylidene chloride, A polyacrylonitrile, a polyacrylamide, a polytetrafluoroethylene, A polysulfone, polyether sulphone, a polycarbonate, a polyamide, Polyethers, such as a polyimide, a polyethylene oxide, and a polypropylene oxide The high molecular compound which makes a subject various celluloses, such as a carboxymethyl cellulose and hydroxypropylcellulose, the poly (meta) acrylic acid, and its various ester, its derivative, the film which consists of such copolymers and mixture are mentioned. Moreover, the double layer film on top of which such a film could be independently used for and these films were laid is sufficient. Furthermore various additives may be used for these films, and especially the kind or content are not restricted. In these fine porosity films, polyethylene, polypropylene, a polyvinylidene fluoride, and a polysulfone are preferably used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention.

[0079] Fine porosity-ization is made so that the electrolytic solution may sink in and ion may tend to penetrate these separator films. The "phase separation method" which produces a film as the method of this formation of fine porosity, carrying out micro phase separation of the solution of a high molecular compound and a solvent, carries out extraction removal and porosity-izes a solvent. Heat-treat, after extruding the fused high molecular compound at a high draft and producing a film, on the other hand, \*\* is made to arrange a crystal, and the "extending method" etc. for forming a gap between crystals and attaining porosity-ization by extension, further, is mentioned, and is suitably chosen by the high polymer film used. Especially, to polyethylene and the polyvinylidene fluoride which are used preferably, a phase separation method is preferably used for this invention.

[0080] To the electrode material, the electrolytic solution, and the separator which are used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, you may add a phenol system antioxidant, the Lynn system antioxidant, a thioether system antioxidant, and a hindered amine light stabiliser in order to improve safety more.

[0081] As the above-mentioned phenol system antioxidant, for example 1, 6-hexamethylene screw [(3-tertiary butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) a propionic-acid amide], - thio screw (6-tertiary butyl-m-cresol), and 4 and 4' 4, 4'-butylidenebis (6-tertiary butyl-m-cresol), 1, 1, 3-tris (the 2-methyl-4-hydroxy-5-third butylphenyl) butane, 1, 3, 5-tris (2, 6-dimethyl-3-hydroxy-4-tertiary butyl benzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzyl) - 2, 4, 6-trimethyl benzene, Tetrakis [3-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) methyl propionate] methane, A thiodiethylene-glycol screw [(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1, 6-hexamethylene screw [(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A screw [3 and 3-screw (the 4-hydroxy-3-third butylphenyl) butyric acid] glycol ester, Screw [2-tertiary butyl-4-methyl-6-(2-hydroxy-3-tertiary butyl-5-methyl benzyl) phenyl] terephthalat, 1, 3, 5-tris [(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy ethyl] isocyanurate, 3, 9-screw [1 and 1-dimethyl-2-[(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy] ethyl]-tetraoxaspiro [2, 4, 8, and 10-] [5, 5] und cane, a triethylene-glycol screw [(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionat] etc. mentions -- having -- the electrode-material 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- 0.05 - 5

weight section is used more preferably

[0082] As the above-mentioned Lynn system antioxidant, for example Tris nonylphenyl phosphite, Tris [2-tertiary butyl-4-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methyl phenylthio)-5-methylphenyl] phosphite, Tridecyl phosphite, octyl diphenyl phosphite, JI (desyl) monochrome phenyl phosphite, JI (tridecyl) pentaerythritoldiphosphite, JI (nonylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, third buthylphenyl of 4-JI) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, 6-JI tertiary butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, 4, third buthylphenyl of 6-TORI) pentaerythritoldiphosphite, Screw (2, 4-JIKUMIRU phenyl) pentaerythritoldiphosphite, Tetrapod (tridecyl) isopropylidene diphenol diphosphite, A tetrapod (tridecyl) -4, 4'-n-butylidenebis (2-tertiary butyl-5-methyl phenol) diphosphite, Hexa (tridecyl) - 1, 1, 3-tris (the 2-methyl-4-hydroxy-5-third buthylphenyl) butane TORIHOSU fight, Tetrakis (2, third buthylphenyl of 4-JI) biphenylene diphosphonate, 9 10-dihydro-9-OKISA-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, 2 and 2'-methylene screw (4, the 6-third buthylphenyl)-2-ethylhexyl phosphite, 2 and 2'-methylene screw (4, the 6-third buthylphenyl)-octadecyl phosphite, 2 and 2'-ethylidene screw (4, third buthylphenyl of 6-JI) fluoro phosphite, A tris (2-[(2, 4, 8, third butylbenzo [ of 10-tetrakis ] [d, f] [1, 3, 2] dioxaphosphepine-6-IRU )OKISHI) ethyl) amine, The phosphite of a 2-ethyl-2-butyl propylene glycol and the third butylphenol of 2, 4, and 6-TORI etc. is mentioned.

[0083] As the above-mentioned thioether system antioxidant, they are dialkyl thiodipropionate and pentaerythritol tetrapods (beta-alkyl mercaptopropionic acid ester is mentioned.), such as a dilauryl thiodipropionate, thiodipropionic-acid dimyristyl, and thiodipropionic-acid distearyl, for example.

[0084] As the above-mentioned hindered amine light stabiliser, for example 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl stearate, 1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl stearate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Screw (1, 2, 2, 4, and 4-pen reservoir chill-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzyl) malonate, 1-(2-hydroxyethyl)-2, 2, 6, 6 - Tetramethyl-4-piperidino-RU / succinic-acid diethyl polycondensation object, 1, 6-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIJIRUAMINO) hexane / 2, a 4-dichloro-6-morpholino-s-triazine polycondensation object, 2 1, 6-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIJIRUAMINO) hexane / 4 - Dichloro-6-third octyl amino-s-triazine polycondensation object, 1, 5, 8, 12-tetrakis [2 and 4-screw (N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) AMINO)-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 5, 8, and 12-tetrakis [2 and 4-screw (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) AMINO)-s-triazine-6-IRU] - 1, 5, and a 8-12-tetraaza dodecane - 1, 6, 11-tris [2 and 4-screw (N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) AMINO)-s-triazine-6-IRU] amino undecane, Hindered amine compounds, such as 1, 6, and 11-tris [2 and 4-screw (N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) AMINO)-s-triazine-6-IRU] amino undecane, are mentioned.

[0085] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention which consists of the above-mentioned composition does not receive a limit especially in the configuration, but can use it for it as a cell of various configurations, such as a coin type, cylindrical, and a square shape. An example of the coin type cell of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is shown in drawing 1, and an example of the cylindrical cell of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention is shown in drawing 2 and drawing 3, respectively.

[0086] In the coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery 10 shown in drawing 1, the positive electrode where 1 can emit a lithium ion, the negative electrode which 1a becomes from occlusion and the carbon room material which can be emitted about a positive-electrode charge collector and the lithium ion to which 2 was emitted from the positive electrode 1, and 2a are a negative-electrode charge collector, the positive-electrode case of the product [3] made from stainless steel, the negative-electrode case of the product made from stainless steel, the gasket of the product made from polypropylene, and the separator of the product made from polyethylene.

[0087] Moreover, it sets to cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery 10' shown in drawing 2 and drawing 3. In a negative electrode and 12, the negative-electrode aggregate and 13 a positive-electrode charge collector and 15 for a positive electrode and 14 The nonaqueous electrolyte of this invention, [ 11 ] 16 -- separator and 17 -- a positive-electrode terminal and 18 -- a negative-electrode terminal and 19 -- a negative-electrode board and 20 -- a negative-electrode lead and 21 -- for a case and 24, as for a gasket and 26, an electric insulating plate and 25 are [ a positive-electrode board and 22 / a positive-electrode lead and 23 / a relief valve and 27 ] PTC elements

[0088] Although it is not clear about the mechanism of action of this invention, in an initial cycle, it is thought that the above-mentioned silicon compound used by this invention forms a coat by carrying out polymerization reaction in an electrode interface. For this reason, it is thought that the side reaction of the electrode accompanying [ in a coat ] a cycle for a silicon compound and the electrolytic solution can be suppressed to give a stable hatchet compared with an additive-free case, and the increase in the internal resistance by the cycle can be suppressed. Moreover, it is thought that resistance of this coat can maintain high service capacity at the time of low temperature since it is small.

[0089]

[Example] Below, an example explains this invention in detail. However, this invention is not restricted at all by the following examples.

[0090] [Production of a positive electrode] As a positive active material, the acetylene black 10 weight section was mixed as the LiNiO<sub>2</sub> 85 weight section and an electric conduction agent, the polyvinylidene-fluoride (PVDF) 5 weight section was mixed as a binder, and it considered as positive-electrode material. The N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was made to distribute this positive-electrode material, and it considered as the shape of a slurry. This slurry was applied to both sides of the positive-electrode charge collector made from aluminum, and after dryness, press molding was carried out and it considered as the positive-electrode board. then, the electrode of the portion which cuts this positive-electrode board into a predetermined size, and serves as a lead tab weld zone for current ejection -- the sheet-like positive electrode was produced by scratching a mixture

[0091] [Production of a negative electrode] The PVDF 7.5 weight section was mixed in the carbon-material powder 92.5 weight section, and it considered as negative-electrode material. NMP was made to distribute this negative-electrode material, and it considered as the shape of a slurry. This slurry was applied to both sides of a copper negative-electrode charge collector like the positive electrode, and after dryness, press molding was carried out and it considered as the negative-electrode board. then, the electrode of the portion which cuts this negative-electrode board into a predetermined size, and serves as a lead tab weld zone for current ejection -- the sheet-like negative electrode was produced by scratching a mixture

[0092] [Manufacture of nonaqueous electrolyte] That is, nonaqueous electrolyte was prepared as given in an after-mentioned example 1-1 to 1-31 and the after-mentioned example 1-1 to 1-3 of comparison. It mixes by volume % which shows an organic solvent below, and is LiPF<sub>6</sub> further. It dissolved by the concentration of one mol/l., it added with loadings (volume %) given [ an examination compound (Table 1 publication) ] in Table 1, and considered as nonaqueous electrolyte.

[0093] [production of a cell] -- the sheet-like positive electrode and sheet-like negative electrode which were obtained as mentioned above -- 25 micrometers in thickness -- fine -- a hole -- it was made to wind, where the film made from polyethylene is minded, and the wound type electrode object was formed The acquired wound type electrode object was inserted in the interior of a case, and it held in the case. At this time, the current collection lead with which the end was welded to the lead tab weld zone of a sheet-like positive electrode and each sheet-like negative electrode was joined to the positive-electrode terminal or negative-electrode terminal of this case. Then, the above-mentioned nonaqueous electrolyte was poured in into the case where this wound type electrode object was held, and the case was sealed and closed. With the above procedure, phi18mm and the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery (cylindrical lithium secondary battery) with a length [ of shaft orientations ] of 65mm were produced.



[0094] The various properties of the above-mentioned cylindrical lithium secondary battery were measured with the following measuring method. Those results are shown in the following table 1.

[0095] <Initial service capacity> It is 2 the 0.25mA [ $\text{cm}^2$ ] charging current first. Constant-current constant-potential charge is carried out to 4.1V, and it is discharge current 0.33 mA/ $\text{cm}^2$ .

Constant-current discharge was performed to 3.0V. Next, charging current 1.1 mA/ $\text{cm}^2$  It is constant-current constant-potential charge and discharge current 1.1 mA/ $\text{cm}^2$  to 4.1V. Charging current 1.1 mA/ $\text{cm}^2$  after performing constant-current discharge 4 times to 3.0V It is constant-current constant-potential charge and discharge current 0.33 mA/ $\text{cm}^2$  to 4.1V. Constant-current discharge was carried out to 3.0V, and service capacity at this time was made into an initial capacity of a cell. In addition, measurement was performed in 20-degree C atmosphere.

[0096] The <elevated-temperature cycle characteristic test> above-mentioned cylindrical lithium secondary battery is put in in the thermostat of 60 degrees C of ambient temperature, and it is charging current 2.2 mA/ $\text{cm}^2$ . Constant-current charge is carried out to 4.1V, and it is discharge current 2.2 mA/ $\text{cm}^2$ . To 3V, the cycle which performs constant-current discharge was repeated 500 times, and was performed. Then, ambient temperature is returned to 20 degrees C, and it is charging current 1.1 mA/ $\text{cm}^2$ . It is constant-current constant-potential charge and discharge current 0.33 mA/ $\text{cm}^2$  to 4.1V. Constant-current discharge was carried out to 3.0V, and the ratio of the service capacity at this time and an initial capacity of a cell was made into the service-capacity maintenance factor.

[0097] For measurement of the internal resistance of a <measurement of the internal resistance rate of increase> cell, the charging current is 1.1 mA/ $\text{cm}^2$  at 20 degrees C or -30 degrees C first. Constant-current constant-potential charge was carried out to 3.75V, it scanned to the frequency of 100kHz - 0.02Hz using : frequency response analyzer solartron1260 by alternating current impedance measurement equipment TOYO Corp., and the POTENSHO/galvanostat solartron1287, and the Cole Cole plot which shows imaginary part to a vertical axis and shows real part to a horizontal axis was created. Then, in this Cole Cole plot, the radii portion, the value of the larger one was made into resistance among two points which intersect the real part of this circle, and it considered as the internal resistance of a cell. [ the circle ] The internal resistance rate of increase performed measurement of this internal resistance before and after the cycle examination, and defined it by the following formula.

= (resistance after a cycle examination) (Internal resistance rate of increase) / (resistance before a cycle examination)

[0098] <Low-temperature characterization examination> The -30 degrees C [ to 20 degrees C ] service-capacity ratio and the internal resistance ratio were measured.

Service-capacity ratio = (-30-degree C service capacity) / (20-degree C service capacity)

Internal resistance ratio = (internal resistance in -30 degrees C) / (internal resistance in 20 degrees C)

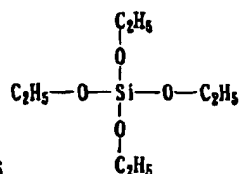
[0099] [An example 1-1 to 1-31 and example 1-1 to 1-3 of comparison] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the mixed solvent which consists of ethylene carbonate 30 volume % and diethyl carbonate 70 volume % by the concentration of one mol/l., the examination compound (refer to Table 1) was added further, and it considered as the electrolytic solution. In addition, the example 1 of comparison did not add an examination compound, and the example 1-2 of comparison and the example 1-3 of comparison reached following comparison compound No.36 as an examination compound, and 37 was used for them, respectively. Consequently, when initial capacity of a cell in the example 1-1 of comparison was set to 100, an initial capacity of a cell of other examples and the example of comparison also showed the value more than equivalent.

[0100]

[Table 1]

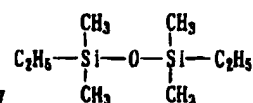
	試料化合物 No.	配合量 体積%	放電容量維持率 (%) 500 回/1 年後	内部抵抗 増加率 (%) 500 回/1 年後	低温特性評価	
					放電容量 比 (%)	内部抵抗比
実施例 1-1	No. 1	0.1	88.0	135	78	12.6
実施例 1-2	No. 1	0.3	88.5	133	80	11.7
実施例 1-3	No. 1	0.5	89.7	130	81	11.5
実施例 1-4	No. 1	1.0	88.5	130	80	11.6
実施例 1-5	No. 1	1.5	89.3	131	76	12.4
実施例 1-6	No. 1	2.0	88.1	131	75	13.5
実施例 1-7	No. 2	0.5	88.7	138	78	13.1
実施例 1-8	No. 3	0.5	87.2	136	77	13.2
実施例 1-9	No. 4	0.5	88.6	133	80	11.7
実施例 1-10	No. 5	0.5	84.2	142	75	15.1
実施例 1-11	No. 6	0.5	87.6	134	74	15.2
実施例 1-12	No. 7	0.5	88.0	135	78	13.0
実施例 1-13	No. 8	0.5	87.7	140	75	15.0
実施例 1-14	No. 8	0.5	88.5	133	76	14.8
実施例 1-15	No. 10	0.5	85.5	140	75	14.8
実施例 1-16	No. 11	0.5	85.2	140	74	14.8
実施例 1-17	No. 12	0.5	87.4	137	74	14.7
実施例 1-18	No. 13	0.5	87.6	139	78	13.0
実施例 1-19	No. 14	0.5	87.5	134	78	13.1
実施例 1-20	No. 15	0.5	84.2	142	75	14.8
実施例 1-21	No. 16	0.5	85.2	140	76	14.8
実施例 1-22	No. 17	0.5	86.7	138	75	14.8
実施例 1-23	No. 18	0.5	87.2	136	74	14.6
実施例 1-24	No. 19	0.5	87.7	140	74	14.5
実施例 1-25	No. 20	0.5	87.6	139	75	14.8
実施例 1-26	No. 21	0.5	87.5	134	75	14.5
実施例 1-27	No. 22	0.5	87.4	135	76	14.8
実施例 1-28	No. 23	0.5	86.7	138	74	14.8
実施例 1-29	No. 24	0.5	88.5	133	77	13.1
実施例 1-30	No. 25	0.5	88.0	135	76	13.2
実施例 1-31	No. 26	0.5	84.7	141	75	15.0
比較例 1-1	なし	—	78.5	151	58	18.1
比較例 1-2	No. 36	0.5	78.4	150	59	18.0
比較例 1-3	No. 37	0.5	78.3	151	58	18.0

[0101]



[Formula 43] Comparison compound No.36

[0102]



[Formula 44] Comparison compound No.37

[0103] [An example 2-1 to 2-10 and example 2-1 to 2-2 of comparison] It is LiPF<sub>6</sub> to the mixed solvent which consists of ethylene carbonate 30 volume %, diethyl carbonate 60 volume %, and triethyl phosphate 10 volume %. It dissolved by the concentration of one mol/l., the examination compound (refer to Table 2) was 0.5 volume % Added further, and it considered as nonaqueous electrolyte.

[0104] And the service-capacity maintenance factor after 500 cycles (%) and the internal resistance rate of increase after 500 cycles (%) were measured, respectively by the same measuring method as measurement of the above-mentioned elevated-temperature cycle characteristic test and the above-mentioned internal resistance rate of increase. Moreover, the fire-resistant sex test was also performed by the method shown below. Those results are shown in the following table 2.

[0105] To nonaqueous electrolyte given in the <fire-resistant sex-test> example 2-1 to 2-10, and

the example 2-1 to 2-2 of comparison, the Manila paper for separator with a thickness of 0.04mm judged in width of face of 15mm and length of 320mm was immersed, after that, this Manila paper for separator was hung to the perpendicular for 3 minutes, and excessive nonaqueous electrolyte was removed. The support needle of the sample base which has a support needle at intervals of 25mm was stabbed with the Manila paper for separator into which this nonaqueous electrolyte was infiltrated, and it fixed horizontally. This sample base was put into the 250mmx250mmx500mm metal box, the end of the Manila paper for separator was lit with the writer, and the length (combustion length) with which the Manila paper for separator burned was measured. The case where 0 and combustion length were 10mm or more as what has self-extinguishing in the case where combustion length is less than 10mm was estimated as x as a thing without self-extinguishing, respectively.

[0106]

[Table 2]

	試料化合物No.	配合量	放電容量維持率 (%) 500 回充後	内部抵抗増加率 (%) 500 回充後	離燃性試験
実施例 2-1	No. 1	0.5	83.5	139	○
実施例 2-2	No. 2	0.5	81.7	149	○
実施例 2-3	No. 3	0.5	82.5	147	○
実施例 2-4	No. 7	0.5	82.7	148	○
実施例 2-5	No. 9	0.5	81.7	149	○
実施例 2-6	No. 12	0.5	82.1	148	○
実施例 2-7	No. 13	0.5	83.4	142	○
実施例 2-8	No. 14	0.5	82.1	147	○
実施例 2-9	No. 21	0.5	80.9	150	○
実施例 2-10	No. 25	0.5	81.8	149	○
比較例 2-1	なし	—	77.5	164	○
比較例 2-2	No. 37	0.5	77.4	165	○

[0107] [An example 3-1 and 3-5] To the mixed solvent of the composition shown in the following table 3, it is LiPF<sub>6</sub>. It dissolved by the concentration of one mol/l., examination compound No.1 (refer to Table 3) was 1.0 volume % Added further, and it considered as nonaqueous electrolyte. And the service-capacity ratio (%) was measured by the same measuring method as the above-mentioned low-temperature characterization examination. The result is shown in the following table 3.

[0108]

[Table 3]

	電解液				低温特性評価
	エチレンカーボネート (体積%)	ジエチレンカーボネート (体積%)	酢酸エステル化合物 (体積%)	試料化合物	初期放電容量比 (%)
実施例 3-1	30	60	酢酸プロピル 10	化合物 No. 1	81
実施例 3-2	30	50	酢酸プロピル 20	化合物 No. 1	83
実施例 3-3	30	40	酢酸プロピル 30	化合物 No. 1	84
実施例 3-4	30	50	プロピオン酸メチル 20	化合物 No. 1	83
実施例 3-5	30	50	酢酸第二ブチル 20	化合物 No. 1	82

[0109] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte which added the silicon compound of this invention has a small reduction of the service-capacity ratio by the cycle so that clearly from the evaluation result of above-mentioned Table 1 and 2. On the other hand, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the example 1-1 of comparison

whose silicon compound is not added, and the nonaqueous electrolyte of 2-1 has checked that the service capacity after a cycle was falling greatly.

[0110] Moreover, when the silicon compound applied to this invention at the time of low temperature was added, while raising service capacity, it has checked that internal resistance could be reduced.

[0111] Furthermore, in the above-mentioned table 3, it has checked raising the service capacity at the time of low temperature compared with the examination (electrolytic solution which does not blend the ester compound of the low congealing point) of the above-mentioned example 1-4 by blending the ester compound of the low congealing point as a solvent of the low-temperature electrolytic solution.

[0112]

[Effect of the Invention] By using the nonaqueous electrolyte which added the silicon compound of this invention, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery excellent in the cycle property and the low-temperature property can be offered.

---

[Translation done.]

JP-A-2002-134169

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-134169

(P2002-134169A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl.

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

Publication date: May 10, 2002

7-711-1 (参考)

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全15頁)

(21) 出願番号	特願2000-331191(P2000-331191)	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成12年10月30日 (2000.10.30)	(71) 出願人	000000387 旭電化工業株式会社
		(72) 発明者	山田 孝 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
		(74) 代理人	100076532 弁理士 羽島 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池

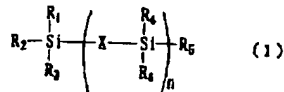
(57) 【要約】

【課題】 充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持するというサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電\*

\* 解液二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を含有させる。

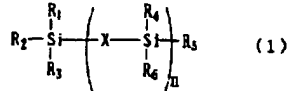
【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_5$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0~5を示し、 $n$ が1~5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_5$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有す\*



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は類中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0~5を示し、 $n$ が1~5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

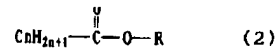
【請求項2】 上記一般式(1)において、 $n$ が1であるケイ素化合物を含有する請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも一つがビニル基であるケイ素化合物を含有する請求項1又は2記載の非水電解液。

【請求項4】 上記一般式(1)において、 $X$ が酸素原子であるケイ素化合物を含有する請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】 上記一般式(1)において、 $X$ がエチレン基であるケイ素化合物を含有する請求項1~3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項6】 上記有機溶媒が、カーボネート類、ラク\*



(式中、 $R$ は炭素数1~4のアルキル基を示し、 $n$ は0、1又は2を示す)

【請求項9】 上記電解質塩が、リチウムイオンとPF<sub>6</sub>、BF<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、及びAsF<sub>6</sub>の中から選ばれたアニオンとから構成される無機塩並びにリチウムイオンとSO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、N(CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、及びこれらの誘導体の中から構成される有機塩の群より選ばれる少なくとも1種又は2種以上の塩との組み合わせからなる請求項1~8のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項10】 上記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を0.05~5体積%含有する請求項1~9のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項11】 電解液として請求項1~10のいずれかに記載の非水電解液を含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、不飽和結合を有するケイ素化合物を含有する非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池に関するものであり、詳しくはケイ素化合物を電解液に用いることで充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持し得

るケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液。

【化1】

※トン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含む請求項1~5のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項7】 上記電解液が環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物とをそれぞれ少なくとも1種以上含有している請求項1~6のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項8】 下記一般式(2)で表されるカルボン酸エステル化合物をさらに配合する請求項7記載の非水電解液。

【化2】

というサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

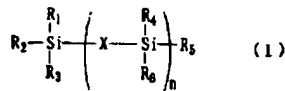
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題から電池自動車や電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

【0003】しかし、非水電解液二次電池は、低温時あるいは充放電を繰り返すことで電気容量の低下や内部抵抗の上昇を示し、安定した電力供給源としての信頼性が不足していた。

【0004】非水電解液二次電池の安定性や電気特性の向上のために種々の添加剤が提案されている。例えば、特開平10-326611号公報には、有機溶媒系電解質における有機溶媒にケイ酸テトラメチルを使用することが提案されている。しかし、この添加剤はサイクル特性は向上するものの、容量が低下する欠点があった。また、特開平10-55822号公報には、難燃性有機溶

媒としてオクチルトリエトキシシラン等のシラン化合物を使用することで難燃性を有する電解液が提案されている。しかし、この添加剤は難燃性は向上されるものの、電気特性については十分に満足いくものではなかった。さらに、特開平11-16602号公報には、Si-N結合を有する有機ケイ素化合物を添加した電解液が提案されている。しかし、この添加剤は水の混入に基づくハロゲン酸の発生を防止し、電池の劣化をある程度防ぐことができるが、サイクルを繰り返すことによる電気特性については十分に満足いくものではなかった。

【0005】従って、本発明の目的は、充放電の繰り返し時に電気容量や内部抵抗の変化率が小さく、かつ低温時の内部抵抗増加が小さいため、高い電気容量を維持するというサイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するこ\*



(式中、 $R_1 \sim R_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 $n$ は0~5を示し、 $n$ が1~5の時、 $X$ は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $R_1 \sim R_6$ および $X$ の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す)

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池について詳述する。

【0010】上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_6$ で表されるアルキル基及びアルコキシ基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等の炭素原子数1~12のアルキル基又はこれらの基から誘導されるアルコキシ基が挙げられる。アルケニル基及びアルケニルオキシ基としては、ビニル、アリル、1-プロベニル、イソプロベニル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル、2-ペンテニル、2-オクテニル等の炭素原子数2~8のアルケニル基又はこれらの基から誘導されるアルケニルオキシ基が挙げられる。アルキニル基及びアルキニルオキシ基としては、エチニル、2-プロピニル、1, 1-ジメチル-2-プロピニル等の炭素原子数2~8のアルキニル基又はこれらの基から誘導されるアルキニルオキシ基が挙げられる。アリール基及びアリールオキシ基としては、フェニル、トリル、キシリル、第三ブチルフェニル等の炭素原子数6~12のアリール基又はこれらの基から誘導されるアリールオキシ基が挙げられる。

【0011】また、上記一般式(1)において、 $X$ で表

\*とにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる現状に鑑み種々の検討を重ねた結果、少なくとも1つの不飽和結合を含有する不飽和結合を有するケイ素化合物を電解液に添加することで、サイクル特性及び低温特性に優れた非水電解液が得られるとの知見を得た。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、下記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物を含有することを特徴とする非水電解液及び該電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0008】

【化3】

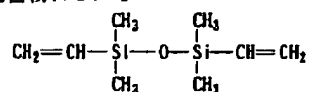
されるアルキレン基及びアルキレンジオキシ基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、2, 2-ジメチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の炭素原子数1~8のアルキレン基又はこれらの基から誘導されるアルキレンジオキシ基が挙げられる。アルケニレン基及びアルケニレンジオキシ基としては、ビニレン、プロベニレン、イソプロベニレン、ブテニレン、ペンテニレン等の炭素原子数2~8のアルケニレン基又はこれらの基から誘導されるアルケニレンジオキシ基が挙げられる。アルキニレン基及びアルキニレンジオキシ基としては、エチニレン、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン、1, 1, 4, 4-テトラメチルブテニレン等の炭素原子数2~8のアルキニレン基又はアルキニレンジオキシ基が挙げられる。アリーレン基及びアリーレンジオキシ基としては、フェニレン、メチルフェニレン、ジメチルフェニレン、第三ブチルフェニレン等の炭素原子数6~12のアリーレン基又はこれらの基から誘導されるアリーレンジオキシ基が挙げられる。

【0012】上記一般式(1)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 1~No. 26等が挙げられる。但し、本発明で用いられる上記ケイ素化合物は、以下の例示により何ら制限されるものではない。

5

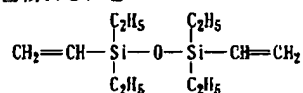
【0013】

【化4】化合物No. 1



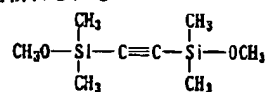
【0014】

【化5】化合物No. 2



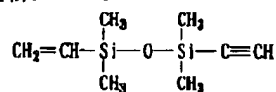
【0015】

【化6】化合物No. 3



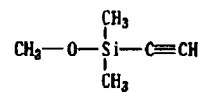
【0016】

【化7】化合物No. 4



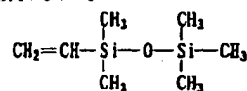
【0017】

【化8】化合物No. 5



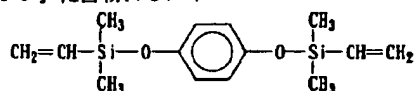
【0018】

【化9】化合物No. 6



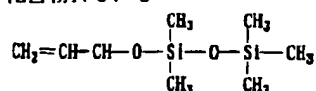
【0019】

【化10】化合物No. 7



【0020】

【化11】化合物No. 8



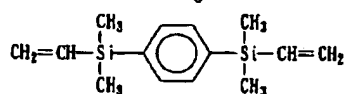
【0021】

【化12】化合物No. 9

(4)

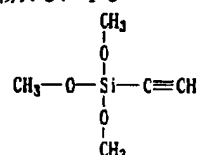
特開2002-134189

6



【0022】

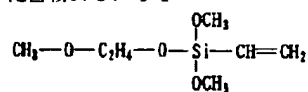
【化13】化合物No. 10



10

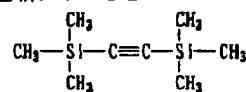
【0023】

【化14】化合物No. 11



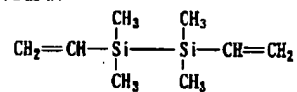
【0024】

20 【化15】化合物No. 12



【0025】

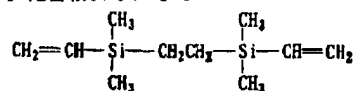
【化16】化合物No. 13



30

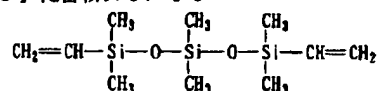
【0026】

【化17】化合物No. 14



【0027】

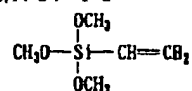
【化18】化合物No. 15



40

【0028】

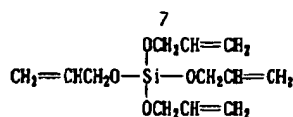
【化19】化合物No. 16



【0029】

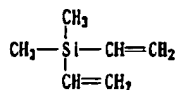
50 【化20】化合物No. 17





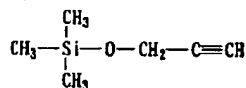
【0030】

【化21】化合物No. 18



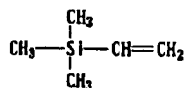
【0031】

【化22】化合物No. 19



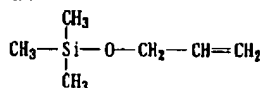
【0032】

【化23】化合物No. 20



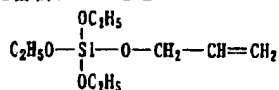
【0033】

【化24】化合物No. 21



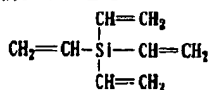
【0034】

【化25】化合物No. 22



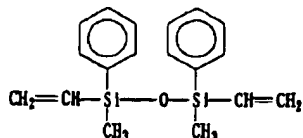
【0035】

【化26】化合物No. 23



【0036】

【化27】化合物No. 24

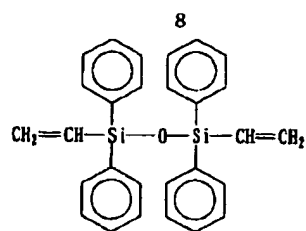


【0037】

【化28】化合物No. 25

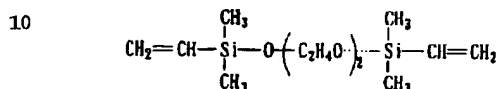
(5)

特開2002-134169



【0038】

【化29】化合物No. 26



10

20

30

40

50

【0039】上記の不飽和結合を有するケイ素化合物は既知の化合物であり、その合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば水素含有ケイ素化合物と水酸基含有ケイ素化合物の脱水素カップリング反応により上記化合物No. 1が得られる。

【0040】上記ケイ素化合物は、自己重合し易い化合物であり、サイクル初期に、電極界面において重合反応することにより、安定な被膜を形成し、サイクルに伴う界面抵抗の増加を抑制することができると考えられる。また、この効果を発現するためには、0.05～5体積%以下の添加量で上記ケイ素化合物を含有させることが望ましく、0.1～3体積%がより望ましい。0.05体積%未満ではその効果がほとんど認められず、また、5体積%を超えて含有させても効果はそれ以上発現しなくなるので無駄であるばかりでなく、却って電解液の特性に悪影響を及ぼすことがあるので好ましくない。

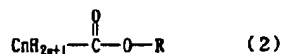
【0041】本発明に係る上記ケイ素化合物は、通常非水電解液として用いられている1種又は2種以上の非水溶媒と組み合わせられて非水電解液として用いられる。このような非水溶媒としては、特に、鎖状カーボネート化合物と環状カーボネート化合物との組み合わせが好ましく、この組み合わせを用いることでサイクル特性に優れるばかりでなく、電解液の粘度、得られる電池の電気容量、出力等のバランスのとれた非水電解液が提供できる。

【0042】本発明の非水電解液に用いられる非水溶媒の例を以下に列挙する。しかしながら、本発明に用いられる非水溶媒は、以下の例示によって限定されるものではない。

【0043】環状カーボネート化合物、環状エステル化合物、スルホン又はスルホキシド化合物、アミド化合物は、比誘電率が高いため、電解液の誘電率を上げる役割を果たしており、具体的には、環状カーボネート化合物としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、環状エステル化合物としては、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が

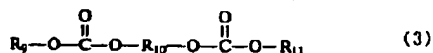
挙げられ、スルホン又はスルホキシド化合物としては、スルホラン、スルホレン、テトラメチルスルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、アמיד化合物としては、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

【0044】鎖状カーボネート化合物、鎖状又は環状エーテル化合物、鎖状エステル化合物等は、電解液の粘度を低くすることができる。そのため、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での電解液の性能を高くすることができる。具体的には、鎖状カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチル-n-ブチルカーボネート、メチル-1-ブチルカーボネート、ジ-1-ブチルカーボネート、1-ブチル-1-ブチルカーボネート等が挙げられ、鎖状又は環状エーテル化合物としては、ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン、テ\*20



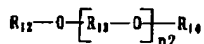
(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を示し、nは0、1又は2を示す)

【0047】また、下記一般式(3)で表される鎖状カーボネート化合物に分類されるアルキレンビスカーボネート化合物は、電解液の揮発性を低くすることができ、また、高温での保存特性に優れるため、高温での電池特\*



(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>は各々独立に炭素原子数1~4のアルキル基を、R<sub>10</sub>炭素原子数1~5の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す)

【0049】上記一般式(3)において、R<sub>9</sub>及びR<sub>11</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が挙げられ、R<sub>10</sub>で表されるアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ジメチルプロピレン等が挙げられる。上記アルキレンビスカーボネート化合物としては、具体的には、1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン等が挙げられる。



(式中、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>は炭素原子数1~8のアルキル基又はハロゲン原子で置換されたアルキル基を、R<sub>13</sub>は炭素原子数1~4の分岐又は直鎖のアルキレン基またはハロゲン原子で置換されたアルキレン基を、n2は1≤n2≤4の数を表し、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>のいずれか1つはハロゲン原子で置換されている基を表す)

【0052】上記一般式(4)において、R<sub>12</sub>及びR<sub>14</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、トリフルオロ

\*トラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサン等が挙げられる。

【0045】さらに上記鎖状エステル化合物としては、下記一般式(2)で表されるカルボン酸エステル化合物が挙げられ、下記一般式(2)における炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチルが挙げられ、具体的には蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸第二ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等が挙げられる。これらのカルボン酸エステル化合物は凝固点が低く、環状又は鎖状のカーボネート化合物にさらに添加することにより、低温においても電池特性を向上させることができる。カルボン酸エステル化合物の添加量は非水溶媒100体積中に1~50体積%用いることが好ましい。その他、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いることもできる。

【0046】

【化30】

※性を高いものにすることができる。

【0048】

【化31】

★【0050】鎖状エーテル化合物に分類される下記一般式(4)で表されるグリコールジエーテル化合物は、末端基がフッ素原子で置換されているために電極界面において、界面活性剤のような作用を発揮して、非水電解液の電極への親和性を高めることができ、初期の電池内部抵抗の低減やリチウムイオンの移動性を高めることができる。

40 【0051】

★ 【化32】

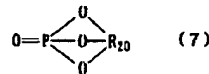
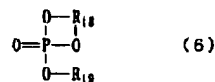
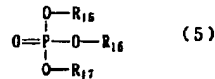
(4)

メチル、エチル、トリフルオロエチル、プロピル、ペンタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチ

11

ル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が挙げられ、 $R_{15}$ で表されるアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ジフルオロプロピレン、ブチレン等が挙げられる。上記グリコールジエーテル化合物としては、具体的には、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、 $i$ -プロピレングリコール(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられる。

\*



(式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{19}$ は炭素原子数1~8のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、エーテル結合を有するアルキル基又はハロゲンで置換されたアルキル基を、 $R_{18}$ は炭素原子数1~4のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル結合を有するアルキレン基又はハロゲンで置換されたアルキレン基を、 $R_{20}$ は炭素原子数3~18の3価のアルコール残基を表す)

【0056】上記一般式(5)及び(6)における $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 及び $R_{19}$ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びヘキシル等が挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、例えば、2-フルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル等が挙げられる。

【0057】上記一般式(6)における $R_{18}$ で表されるアルキレン基としては、例えば、エチレン、プロピレン、トリメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン等が挙げられ、アルケニレン基としては、ビニレン、ブテニレン等が挙げられ、アルキニレン基としては、エチニレン、プロピニレン、2-ブチニレン、1,1,4,4-テトラメチル-2-ブチニレン、1,4-ジメチル-1,4-ジエチル-2-ブチニレン、1,4-ジメチル-1,4-ジイソブチル-2-ブチニレン等が挙げられる。

【0058】上記一般式(7)における $R_{20}$ で表される炭素原子数3~18の3価のアルコール残基を与える3価のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,4-トリヒドロキシブタン等が挙げられる。

【0059】上記一般式(5)~(7)で表されるリン酸エステル化合物としては、より具体的には、以下の化合物No. 27~35が挙げられる。但し、本発明に用

12

\*【0053】また、本発明の非水電解液には、難燃性を付与するために、難燃剤としてハロゲン系、リン系その他の難燃剤を適宜添加することができる。

【0054】上記リン系難燃剤としては、下記一般式(5)、(6)又は(7)で表されるリン酸エステル化合物の1種以上を添加することが好ましい。

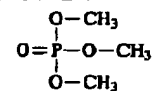
【0055】

【化33】

いられるリン酸エステル化合物は、以下の化合物により何ら制限されるものではない。

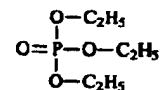
【0060】

30 【化34】化合物No. 27



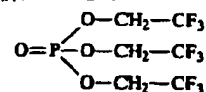
【0061】

【化35】化合物No. 28



【0062】

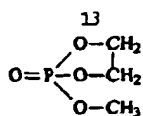
【化36】化合物No. 29



【0063】

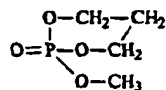
【化37】化合物No. 30

50



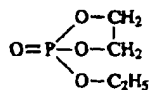
【0064】

【化38】化合物No. 31



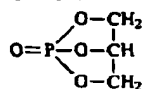
【0065】

【化39】化合物No. 32



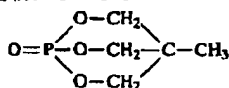
【0066】

【化40】化合物No. 33



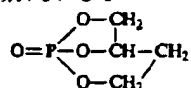
【0067】

【化41】化合物No. 34



【0068】

【化42】化合物No. 35



【0069】上記一般式(5)～(7)で表されるリン酸エステル化合物の使用量は、電解液を構成する有機溶媒に対して5～100質量%が好ましく、10～50質量%が特に好ましい。5質量%未満では十分な離脱化効果が得られない。

【0070】また、上記一般式(5)～(7)で表されるリン酸エステル化合物の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、オキシ塩化リンと対応するアルコールの反応により容易に合成できる。

【0071】また、本発明で用いられる電解質塩としては、従来公知の電解質塩が用いられ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{N}$

14

$\text{aBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 等が挙げられ、中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等の無機塩、並びに、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$ 等の有機塩からなる群より選ばれる一種又は二種以上の塩の組合せが電気特性に優れるので好ましい。

【0072】上記電解質塩は、電解液中の濃度が、0.1～3.0モル/リットル、特に0.5～2.0モル/リットルとなるように上記非水溶媒(有機溶媒)に溶解することが好ましい。電解液の濃度が0.1モル/リットルより小さいと十分な電流密度を得られないことがあり、3.0モル/リットルより大きいと電解液の安定性を損なう恐れがある。

【0073】本発明の非水電解液は、一次又は二次電池、特に後述する非水電解液二次電池を構成する非水電解液として好適に使用できる。

【0074】本発明の非水電解液二次電池の電極材料としては、正極及び負極があり、正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とをスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{TiS}$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等が挙げられる。なお、該正極活物質の例示におけるXは0～1の数を示す。これら正極活物質のうち、リチウムと遷移金属の複合酸化物が好ましく、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 等が好ましい。負極及び正極活物質の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。負極活物質としては、リチウム、リチウム合金、スズ化合物等の無機化合物、炭素質材料、導電性ポリマー等が挙げられる。特に、安全性の高いリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素質材料が好ましい。この炭素質材料は、特に限定されないが、黒鉛及び石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂、結晶セルロース等樹脂の炭化物等及びこれらを一炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が挙げられる。

【0076】正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等が使用されるが、これらに限定されない。スラリー化する溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶剤が使用される。例えば、N-

メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチラセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができるが、これに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化する場合もある。

【0077】負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、正極集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0078】本発明の非水電解液二次電池では、正極と負極の間にセパレータを用いるが、通常用いられる高分子の微多孔フィルムを特に限定なく使用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。また、このようなフィルムを単独で用いてもよいし、これらのフィルムを重ね合わせた複層フィルムでもよい。さらにこれらのフィルムには種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらの微多孔フィルムの中で、本発明の非水電解液二次電池にはポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンが好ましく用いられる。

【0079】これらのセパレータフィルムは、電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、高分子化合物と溶剤の溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」と、溶融した高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方に配列させ、さらに延伸によって結晶間に空隙を形成して多孔化を図る「延伸法」等が挙げられ、用いられる高分子フィルムによって適宜選択される。特に、本発明に好ましく用いられるポリエチレンやポリフッ化ビニリデンに対しては、相分離法が好ましく用いられる。

【0080】本発明の非水電解液二次電池に用いられる電極材料、電解液及びセパレータには、より安全性を向上する目的で、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤を添加してもよい。

【0081】上記フェノール系酸化防止剤としては、例

えば、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス〔3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等が挙げられ、電極材料100重量部に対して、0.01~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

【0082】上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシ

17

ル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェニン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

【0083】上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ(β-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0084】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルジステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリルジステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4-ペンタメチル-4-ビベリル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルアミノ)ヘキサノ-2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルアミノ)ヘキサノ-2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス(2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)アミノ)-s

18

-トリアジン-6-イル)-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス(2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル)-1, 5, 8-12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス(2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル)アミノウンデカン、1, 6, 11-トリス(2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル)アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0085】上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池は、その形状には特に制限を受けず、コイン型、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。図1に、本発明の非水電解液二次電池のコイン型電池の一例を、図2及び図3に、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の一例をそれぞれ示す。

【0086】図1に示すコイン型の非水電解液二次電池10において、1はリチウムイオンを放出できる正極、1aは正極集電体、2は正極1から放出されたリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素室材料よりなる負極、2aは負極集電体、3は本発明の非水電解液、4はステンレス製の正極ケース、5はステンレス製の負極ケース、6はポリプロピレン製のガスケット、7はポリエチレン製のセパレータである。

【0087】また、図2及び図3に示す円筒型の非水電解液二次電池10'において、11は負極、12は負極集合体、13は正極、14は正極集電体、15は本発明の非水電解液、16はセパレータ、17は正極端子、18は負極端子、19は負極板、20は負極リード、21は正極板、22は正極リード、23はケース、24は絶縁板、25はガスケット、26は安全弁、27はPTC素子である。

【0088】本発明の作用機構については明確ではないが、初期サイクルにおいて、本発明で用いられる上記ケイ素化合物は、電極界面において重合反応することにより、被膜を形成すると考えられる。このために、ケイ素化合物を無添加の場合に比べて被膜が安定なために、サイクルに伴う電極と電解液の副反応が抑制でき、サイクルによる内部抵抗の増加を抑制することができると考えられる。また、この被膜の抵抗が低温時において小さいため、高い放電容量を維持できると考えられる。

【0089】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳細に説明する。但し、以下の実施例により本発明は何ら制限されるものではない。

【0090】〔正極の作製〕正極活物質としてLiNiO<sub>2</sub>、85重量部、導電剤としてアセチレンブラック10

重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVD F）5重量部を混合して、正極材料とした。この正極材料をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させてスラリー状とした。このスラリーをアルミニウム製の正極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、正極板とした。その後、この正極板を、所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極台剤を掻き取ることでシート状正極を作製した。

【0091】〔負極の作製〕炭素材料粉末92.5重量部にPVDF7.5重量部を混合して、負極材料とした。この負極材料をNMPに分散させてスラリー状とした。このスラリーを正極と同様に銅製の負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス成型して、負極板とした。その後、この負極板を、所定の大きさにカットし、電流取り出し用のリードタブ溶接部となる部分の電極台剤を掻き取ることでシート状負極を作製した。

【0092】〔非水電解液の調製〕すなわち、後記の実施例1-1～1-31及び比較例1-1～1-3に記載のとおり非水電解液を調製した。有機溶媒を下記に示す体積%で混合し、さらに、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、試験化合物（表1記載）を表1に記載の配合量（体積%）で添加して非水電解液とした。

【0093】〔電池の作製〕以上のようにして得られたシート状正極及びシート状負極を、厚さ25μmの微孔ポリエチレン製フィルムを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。得られた巻回型電極体をケースの内部に挿入し、ケース内に保持した。このとき、シート状正極及びシート状負極それぞれのリードタブ溶接部に一端が溶接された集電リードは、該ケースの正極端子あるいは負極端子に接合した。その後、上記非水電解液を、該巻回型電極体が保持されたケース内に注入し、ケースを密閉して、封止した。以上の手順により、φ18mm、軸方向の長さ65mmの円筒型の非水電解液二次電池（円筒型リチウム二次電池）を作製した。

【0094】上記円筒型リチウム二次電池の各種特性を、下記測定方法により測定した。それらの結果を下記表1に示す。

【0095】＜初期放電容量＞まず、充電電流0.25mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電し、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電を行った。次に充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電を4回行った後、充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電

し、この時の放電容量を電池初期容量とした。尚、測定は20℃の雰囲気で行った。

【0096】＜高温サイクル特性試験＞上記円筒型リチウム二次電池を、雰囲気温度60℃の恒温槽内に入れ、充電電流2.2mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流充電し、放電電流2.2mA/cm<sup>2</sup>で3Vまで定電流放電を行うサイクルを500回繰り返して行った。その後、雰囲気温度を20℃に戻して、充電電流1.1mA/cm<sup>2</sup>で4.1Vまで定電流定電圧充電、放電電流0.33mA/cm<sup>2</sup>で3.0Vまで定電流放電し、このときの放電容量と電池初期容量との比を放電容量維持率とした。

【0097】＜内部抵抗増加率の測定＞電池の内部抵抗の測定は、まず、20℃あるいは-30℃で充電電流が1.1mA/cm<sup>2</sup>で3.75Vまで定電流定電圧充電し、交流インピーダンス測定装置（株）東陽テクニカ製：周波数応答アナライザsolartron1260、ポテンショ/ガルバノスタットsolartron1287）を用いて、周波数100kHz～0.02Hzまで走査し、縦軸に虚数部、横軸に実数部を示すコールドプロットを作成した。続いて、このコールドプロットにおいて、円弧部分を円でフィッティングして、この円の実数部分と交差する二点のうち、大きい方の値を抵抗値とし、電池の内部抵抗とした。内部抵抗増加率は、この内部抵抗の測定をサイクル試験の前後で行い、下記式で定義した。

$$(\text{内部抵抗増加率}) = (\text{サイクル試験後の抵抗値}) / (\text{サイクル試験前の抵抗値})$$

【0098】＜低温特性評価試験＞20℃に対する-30℃での放電容量比、内部抵抗比を測定した。

$$\text{放電容量比} = (-30^\circ\text{Cでの放電容量}) / (20^\circ\text{Cでの放電容量})$$

$$\text{内部抵抗比} = (-30^\circ\text{Cでの内部抵抗}) / (20^\circ\text{Cでの内部抵抗})$$

【0099】〔実施例1-1～1-31及び比較例1-1～1-3〕エチレンカーボネート30体積%及びジエチルカーボネート70体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物（表1参照）を加えて電解液とした。尚、比較例1は試験化合物を添加せず、また比較例1-2及び比較例1-3は、試験化合物として下記比較化合物No. 36及び37をそれぞれ用いた。この結果、比較例1-1における電池初期容量を100とした場合、他の実施例及び比較例の電池初期容量も同等以上の値を示した。

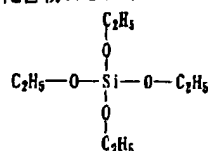
【0100】

【表1】

	試料化合物 No.	配合量 体積%	放電容量維持率 (%) 500 サイクル後	内部抵抗増加率 (%) 500 サイクル後	低阻特性評価	
					放電容量比 (%)	内部抵抗比
実施例1-1	No. 1	0.1	88.0	135	78	12.8
実施例1-2	No. 1	0.3	88.5	133	80	11.7
実施例1-3	No. 1	0.5	89.7	130	81	11.5
実施例1-4	No. 1	1.0	89.5	130	80	11.6
実施例1-5	No. 1	1.5	89.3	131	76	12.4
実施例1-6	No. 1	2.0	89.1	131	75	13.5
実施例1-7	No. 2	0.5	86.7	138	78	13.1
実施例1-8	No. 3	0.5	87.2	136	77	13.2
実施例1-9	No. 4	0.5	88.6	133	80	11.7
実施例1-10	No. 5	0.6	84.2	142	75	15.1
実施例1-11	No. 6	0.6	87.5	134	74	15.2
実施例1-12	No. 7	0.5	88.0	135	78	13.0
実施例1-13	No. 8	0.5	87.7	140	75	15.0
実施例1-14	No. 9	0.5	88.5	133	76	14.9
実施例1-15	No. 10	0.5	85.5	140	75	14.8
実施例1-16	No. 11	0.5	85.2	140	74	14.6
実施例1-17	No. 12	0.5	87.4	137	74	14.7
実施例1-18	No. 13	0.5	87.6	139	78	13.0
実施例1-19	No. 14	0.5	87.5	134	78	13.1
実施例1-20	No. 15	0.6	84.2	142	75	14.8
実施例1-21	No. 16	0.5	85.2	140	76	14.9
実施例1-22	No. 17	0.5	86.7	138	75	14.8
実施例1-23	No. 18	0.5	87.2	138	74	14.6
実施例1-24	No. 19	0.5	87.7	140	74	14.5
実施例1-25	No. 20	0.5	87.6	139	75	14.8
実施例1-26	No. 21	0.6	87.5	134	75	14.5
実施例1-27	No. 22	0.5	87.4	135	76	14.9
実施例1-28	No. 23	0.6	86.7	138	74	14.8
実施例1-29	No. 24	0.6	88.5	133	77	13.1
実施例1-30	No. 25	0.5	88.0	135	78	13.2
実施例1-31	No. 26	0.5	84.7	141	75	15.0
比較例1-1	なし	—	78.5	151	68	18.1
比較例1-2	No. 36	0.5	78.4	150	59	18.0
比較例1-3	No. 37	0.5	78.3	151	58	18.0

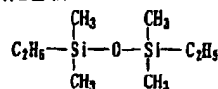
【0101】

【化43】比較化合物No. 36



【0102】

【化44】比較化合物No. 37



【0103】〔実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-2〕エチレンカーボネート30体積%、ジエチルカーボネート60体積%及びトリエチルホスフェート10体積%からなる混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物（表2参照）を0.5体積%加えて非水電解液とした。

【0104】そして、上記高温サイクル特性試験及び上

記内部抵抗増加率の測定と同様の測定方法で、500サイクル後の放電容量維持率(%)及び500サイクル後の内部抵抗増加率(%)をそれぞれ測定した。また、下記に示す方法で難燃性試験も行った。それらの結果を下記表2に示す。

【0105】＜難燃性試験＞実施例2-1～2-10及び比較例2-1～2-2に記載の非水電解液に、幅15mm、長さ320mmに裁断した厚さ0.04mmのセバレータ用マニラ紙を浸漬し、その後、このセバレータ用マニラ紙を3分間垂直に吊り下げて余分な非水電解液を除いた。この非水電解液を含浸させたセバレータ用マニラ紙を、25mm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。このサンプル台を250mm×250mm×500mmの金属製の箱に入れ、セバレータ用マニラ紙の一端にライターで着火し、セバレータ用マニラ紙の燃えた長さ（燃焼長）を測定した。燃焼長が10mm未満の場合を自己消火性があるものとして○、燃焼長が10mm以上の場合を自己消火性がないものとして×とそれぞれ評価した。

【0106】

【表2】



	試料化合物No.	配合量	放電容量維持率(%) 500サイクル後	内部抵抗増加率(%) 500サイクル後	燃焼性試験
実施例2-1	No. 1	0.5	83.5	139	○
実施例2-2	No. 2	0.5	81.7	149	○
実施例2-3	No. 3	0.5	82.5	147	○
実施例2-4	No. 7	0.5	82.7	148	○
実施例2-5	No. 9	0.5	81.7	149	○
実施例2-6	No. 12	0.5	82.1	148	○
実施例2-7	No. 13	0.5	83.4	142	○
実施例2-8	No. 14	0.5	82.1	147	○
実施例2-9	No. 21	0.5	80.9	150	○
実施例2-10	No. 25	0.5	81.8	149	○
比較例2-1	なし	—	77.5	164	○
比較例2-2	No. 37	0.5	77.4	165	○

【0107】【実施例3-1及び3-5】下記表3に示す組成の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解し、さらに試験化合物No. 1(表3参照)を1.0体積%加えて非水電解液とした。そして、上記\*

\*低温特性評価試験と同様の測定方法で、放電容量比(%)を測定した。その結果を下記表3に示す。

【0108】

【表3】

	電解液				低温特性評価
	エチレン-カーボネート (体積%)	ジエチレン-カーボネート (体積%)	酢酸エステル化合物 (体積%)	試料化合物	初期放電容量比(%)
実施例3-1	30	60	酢酸プロピル 10	化合物No. 1	81
実施例3-2	30	50	酢酸プロピル 20	化合物No. 1	83
実施例3-3	30	40	酢酸プロピル 30	化合物No. 1	84
実施例3-4	30	50	プロピオン酸メチル 20	化合物No. 1	83
実施例3-5	30	50	酢酸第二ブチル 20	化合物No. 1	82

【0109】上記の表1及び表2の評価結果から明らかに、本発明のケイ素化合物を添加した非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、サイクルによる放電容量比の減少が小さい。これに対し、ケイ素化合物を未添加の比較例1-1及び2-1の非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、サイクル後の放電容量が大きく低下していることが確認できた。

【0110】また、低温時においても本発明に係るケイ素化合物を添加した場合には、放電容量を向上させるとともに内部抵抗を低減できることが確認できた。

【0111】さらに、上記の表3においては、低温電解液の溶媒として低凝固点のエステル化合物を配合することにより、上記実施例1-4の試験(低凝固点のエステル化合物を配合しない電解液)に比べて低温時の放電容量を向上させることが確認できた。

【0112】

【発明の効果】本発明のケイ素化合物を添加した非水電解液を用いることにより、サイクル特性、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の非水電解液二次電池のコイン

30 型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

【図2】図2は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

【図3】図3は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 1a 正極集電体
- 2 負極
- 2a 負極集電体
- 3 電解液
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解液二次電池
- 10' 円筒型の非水電解液二次電池
- 11 負極
- 12 負極集合体
- 13 正極
- 14 正極集合体

(14)

特開2002-134169

25

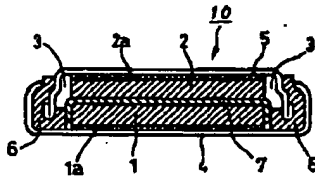
26

- 15 電解液
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極板

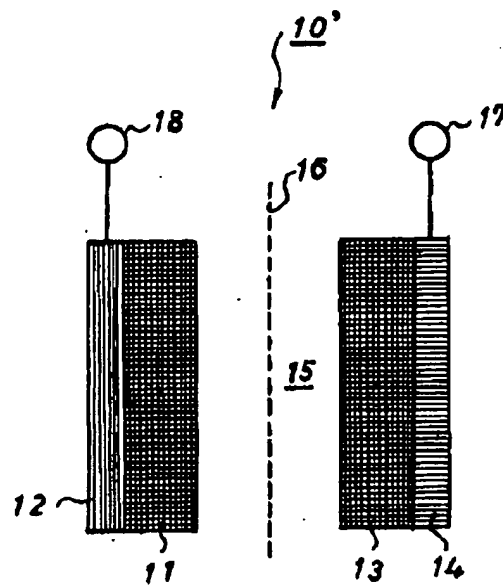
- \* 22 正極リード
- 23 ケース
- 24 絶縁板
- 25 ガasket
- 26 安全弁
- 27 PTC素子

\*

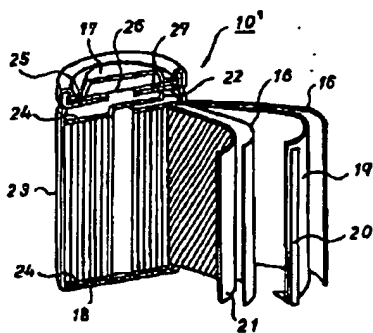
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 直宏  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72)発明者 竹内 康紀  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AL01 AL06 AL12 AL16 AM02  
AM03 AM04 AM07 BJ02 BJ03  
DJ08 EJ11